

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-179485

(P2001-179485A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード [*] (参考) |
|-------------------------------------|-------|---------------|--------------------------|
| B 2 3 K 35/30 | 3 2 0 | B 2 3 K 35/30 | 3 2 0 B 4 E 0 0 1 |
| B 2 1 C 37/08 | | B 2 1 C 37/08 | F 4 K 0 4 2 |
| B 2 3 K 9/18 | | B 2 3 K 9/18 | F |
| 9/23 | | 9/23 | B |
| 31/00 | | 31/00 | B |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平11-370129

(22) 出願日 平成11年12月27日(1999. 12. 27)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 大村 朋彦

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72) 発明者 濱田 昌彦

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74) 代理人 100103481

弁理士 森 道雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マルテンサイト系ステンレス溶接鋼管およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】製管溶接のままで良好な靱性と耐食性（耐炭酸ガス腐食性、耐SSC性および耐HE性）を発揮する溶接部を有する厚肉大径のマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管とその製法を提供する。

【解決手段】溶接金属が、C：0.1%以下、Ni：2～10%、Cr：12～20%、残部：実質的にFeよりなり、不純物として含まれるP、S、V、NおよびO（酸素）の含有量がそれぞれ0.04%以下、0.01%以下、0.1%以下、0.1%以下、0.06%以下の化学組成を有し、かつ金属組織が、その組織中に占めるフェライト相の体積割合を α %、オーステナイト相の体積割合を γ %とした時、式「 $250 \leq 1.6\gamma + 1.3\alpha + (158C + 2.8)(100 - \gamma - \alpha) \leq 320$ 」を満たす。

【特許請求の範囲】

【請求項1】溶接金属の化学組成が、質量%で、C：0.1%以下、Ni：2～10%、Cr：12～20%、Si：0～1%、Mn：0～3%、Mo：0～5%、Ti：0～0.2%、Al：0～0.1%、Nb：0～0.1%、Cu：0～3%、W：0～6%を含有し、残部が実質的にFeよりなり、不純物として含まれるP、S、V、NおよびO（酸素）の含有量がそれぞれ0.04%以下、0.01%以下、0.1%以下、0.1%以下、0.06%以下であり、かつ溶接金属の組織が、その組織中に占めるフェライト相の体積割合を α %、オーステナイト相の体積割合を γ %としたとき、下式を満たす金属組織であるマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管。

$250 \leq 1.6\gamma + 1.3\alpha + (15.8C + 2.8)(100 - \gamma - \alpha) \leq 320$
ただし、上記式中のCは溶接金属に含まれるC含有量（質量%）である。

【請求項2】フェライト相の体積割合 α が15%以下である請求項1に記載のマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管。

【請求項3】フェライト相の体積割合 α が5～15%である請求項1に記載のマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載のマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管の製造方法であって、製管溶接をサブマージアーク溶接で行うマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管の製造方法。

【請求項5】サブマージアーク溶接後、焼戻し処理を施す請求項4に記載のマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ラインパイプ、油井管および油井化工機用配管に用いて好適なマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】C含有量が0.1質量%以下の低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼は、油井用材料として近年開発が進められている鋼種である。この低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼は、二相ステンレス鋼よりもCr等の高価な元素の含有量が少ないために安価であり、湿潤な炭酸ガスや微量の硫化水素を含む環境下で良好な耐食性を示す。また、炭素含有量が低いために溶接性がよく、ガス・タングステン・アーク溶接法（以後、GTAW法という）やガス・メタル・アーク溶接法（以後、GMAW法という）による突き合わせ周溶接接合を前提とするラインパイプに用いて特に好適である。

【0003】これらの鋼管は、一般には継目無鋼管として製造されることが多い。継目無鋼管は、高耐食性ラインパイプに要求される靱性等の機械的性質および耐炭酸

ガス腐食性、耐硫化物応力割れ性（以後、耐SSC性という）、カソード防食時の耐水素割れ性（以後、耐HE性という）等の耐食性が良好で、性能上の信頼性が高い。しかし、外径300mm以上というような大径管の製造が困難であるという問題がある。

【0004】このため、大径管については、近年、溶接による製造方法が検討されるようになってきた。例えば、特開平4-191319号公報や特開平4-191320号公報には電縫溶接法（以後、ERW法という）による方法、特開平9-164425号公報にはレーザ溶接法による方法が示されている。

【0005】しかし、上記の各公報に示される方法は、いずれも肉厚が10mm以下の薄肉管の製造を主としている。また、一般に、低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼は、その溶接金属の金属組織が焼入れマルテンサイト組織となって著しく硬化し、靱性や耐SSC性、耐HE性が低下する。このため、製管溶接後に後熱処理を施して溶接金属の金属組織を回復させ、所望の性能を得るようにしている。

【0006】しかし、上記の両公報に示される方法では、近年、需要が増えつつある肉厚が10mmを超える厚肉で、かつ外径300mm以上の大径厚肉の溶接鋼管を安定して製造することができないという欠点を有している。また、製管溶接後に後熱処理を施すことは、製造コストの上昇を招くので好ましくない。

【0007】上記のような大径厚肉の溶接鋼管を製造するには、入熱量の大きいサブマージドアーク溶接法（以後、SAW法という）が好適である。しかし、SAW法によった場合は、溶接金属中のO（酸素）とCの含有量が多くなる。このため、従来は、かかる溶接金属では所望の機械的性質と耐食性を得ることは困難であると考えられ、高濃度のOとCを含むSAW法で得られる溶接金属で所望の機械的性質と耐食性を得る方法についてはほとんど検討されることはなかった。その理由は次のとおりである。

【0008】UOE製管法やスパイラル製管法に代表される厚肉大径の溶接鋼管の製管設備には、ERW法やレーザ溶接法による溶接鋼管や継目無鋼管の製造設備の場合とは異なり、製管ラインに付随して熱処理設備が設けられていないことが多い。これは、受注量が比較的多いラインパイプを製造する際、全ての製品に十分な後熱処理を施すことは製造コストの上昇を招くため、必須の製造条件に後熱処理を加え難いためである。

【0009】なお、上記のSAW法またはミグ溶接法（以後、MIG法という）による低炭素マルテンサイト系ステンレス溶接鋼管の製造方法としては、特開平10-60599号公報および特開平10-146691号公報に示される方法がある。

【0010】しかし、前者の公報には、溶接熱影響部（以後、HAZという）の靱性を確保するために十分な

量のマルテンサイトをHAZに生成させるようにした必須成分としてCaを含有する母材鋼とその溶接金属の一例、後者の公報には、マルテンサイト、オーステナイトおよびフェライトの3相からなる金属組織を有する溶接金属を得るために所定の化学組成を有するワイヤを用いるMIG法が示されているにすぎず、SAW法で得られる溶接金属自体の化学組成と金属組織をどのようにすれば所望の機械的性質と耐食性が確保できるかについては何等記載されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、UOE製管法やスパイラル製管法に代表される溶接製管法によって製造され、製管溶接後の後熱処理が不要であるにもかかわらず、溶接部の靱性と耐食性、特に耐SSC性および耐HE性が良好な厚肉大径のマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管とその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、下記
(1)のマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管と下記
(2)のマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管の製造方法にある。

【0013】(1)溶接金属の化学組成が、質量%で、
C:0.1%以下、Ni:2~10%、Cr:12~20%、Si:0~1%、Mn:0~3%、Mo:0~5%、Ti:0~0.2%、Al:0~0.1%、Nb:0~0.1%、Cu:0~3%、W:0~6%を含有し、残部が実質的にFeよりなり、不純物として含まれるP、S、V、NおよびO(酸素)の含有量がそれぞれ0.04%以下、0.01%以下、0.1%以下、0.1%以下、0.06%以下であり、かつ溶接金属の組織が、その組織中に占めるフェライト相の体積割合を α %、オーステナイト相の体積割合を γ %としたとき、下式を満たす金属組織であるマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管。

【0014】

$250 \leq 1.6\gamma + 1.3\alpha + (15.8C + 2.8)(100 - \gamma - \alpha) \leq 320$
ただし、上記式中のCは溶接金属に含まれるC含有量(質量%)である。

【0015】(2)上記(1)に記載のマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管の製造方法であって、製管溶接をサブマージアーク溶接で行うマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管の製造方法。

【0016】上記(1)のマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管は、フェライト相の体積割合 α が15体積%以下、より好ましくは5~15体積%であることが望ましい。

【0017】また、上記(2)の製造方法は、SAW法による製管溶接後、焼戻し処理を施して硬度を調整するようにしてもよい。

【0018】本発明者等は、上記の課題を達成するため

に鋭意検討の結果、次のことを知見し、本発明を完成させた。

【0019】溶接金属の靱性と耐食性は、その化学組成が適正でも金属組織が適正でないと確保されない。特に、酸素含有量が高いために靱性の確保が難しく、かつ金属組織の調整の難しいSAW法で得られる溶接金属の場合、その傾向が著しい。

【0020】ところが、SAW法で得られる溶接金属でも、その金属組織が上記の式「 $250 \leq 1.6\gamma + 1.3\alpha + (15.8C + 2.8)(100 - \gamma - \alpha) \leq 320$ 」を満たす組織であれば、所望の靱性と耐食性(耐炭酸ガス腐食性、耐SSC性および耐HE性)が確保されることを知見した。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の各要件について詳しく説明する。なお、以下において、「%」は特に断らない限り、「質量%」を意味する。

【0022】《溶接金属の化学組成》

C:0.1%以下

Cは、その含有量が0.1%を超えると、溶接金属部が著しく硬化し、靱性、耐SSC性および耐HE性が低下する。したがって、C含有量は0.1%以下とした。なお、硬化はC含有量が低いほど抑制される。このため、C含有量の下限は特に定める必要はなく、低ければ低いほど好ましい。しかし、過度の低減はコスト上昇を招くので、経済性の観点から、その下限は0.002%程度とするのがよい。

【0023】Ni:2~10%

Niは、オーステナイト相の体積割合 γ を高めるとともに、低温靱性を向上させる効果があり、これらの効果を得るためには最低でも2%が必要である。しかし、10%を超えて含有させてもその効果が飽和し、コスト上昇を招くだけである。したがって、Ni含有量は2~10%とした。好ましい範囲は4~8%、より好ましい範囲は5~7%である。

【0024】Cr:12~20%

Crは、不動態皮膜を形成し、耐食性、具体的には耐炭酸ガス腐食性を確保する上で必須の元素であり、その効果を得るためには最低でも12%が必要である。しかし、20%を超えて含有させるとフェライト相が多量に析出し、靱性が低下することがあり、これを防ぐには上記の高価なNi等他の元素を増やす必要が生じ、コスト上昇を招く。したがって、Cr含有量は12~20%とした。好ましい範囲は12~16%、より好ましい範囲は12~14%である。

【0025】P:0.04%以下

Pは、不純物として鋼中に存在し、粒界に偏析して靱性、耐SSC性および耐HE性を劣化させる。特に、その含有量が0.04%を超えるとこれらの特性が著しく劣化する。したがって、P含有量は0.04%以下とした。なお、P含有量は低ければ低いほどよい。

【0026】S: 0.01%以下

Sは、上記のPと同様に、不純物として溶接金属中に存在し、粒界に偏析したり、硫化物系の介在物を生成して靱性、耐SSC性および耐HE性を低下させる。特に、その含有量が0.01%を超えると靱性や耐食性の低下が著しくなる。したがって、P含有量は0.01%以下とした。なお、S含有量は低ければ低いほどよい。

【0027】V: 0.1%以下

Vは、主としてCr原料から混入する不純物元素であり、その含有量が0.1%を超えると微細なVCが析出し、これが原因で著しく硬化し、靱性、耐SSC性および耐HE性が低下する。したがって、V含有量は0.1%以下とした。好ましい上限は0.05%、より好ましい上限は0.02%である。

【0028】N: 0.1%以下

Nは、不純物として溶接金属中に混入し、その含有量が0.1%を超えるとブローホール等の溶接欠陥が生じて健全な溶接金属が得られない。また、Nは粒界に偏析し、靱性を低下させることがある。したがって、N含有量は0.1%以下とした。なお、N含有量は低ければ低いほどよい。

【0029】O (酸素): 0.06%以下

Oは、上記のNと同様に、不純物として溶接金属中に混入し、その含有量が0.06%を超えると粗大な酸化物を形成し、靱性が低下する。したがってO含有量は0.06%以下とした。なお、O含有量は低ければ低いほどよい。

【0030】本発明の溶接鋼管を構成する溶接金属は、上記の化学組成をみたせば十分であるが、上記の成分以外に下記量の各成分を含むものであってもよい。

【0031】Si: 0~1%

Siは添加しなくてもよいが、添加すれば脱酸に有効である。この効果は0.2%以上で顕著になる。しかし、1%を超えて含有させると粒界強度を低め、靱性、耐SSC性および耐HE性が低下する。したがって、添加する場合のSi含有量は0.2~1%とするのがよい。好ましい範囲は0.2~0.6%、より好ましい範囲は0.2~0.4%である。

【0032】Mn: 0~3%

Mnは添加しなくてもよいが、添加すればSと反応してMnSを形成し、熱間加工性を改善するとともに、オーステナイト相の体積割合を高める効果がある。この効果は0.5%以上で顕著になる。しかし、3%を超えて含有させると粒界強度を弱めたり、湿潤硫化水素環境中で鋼が溶解しやすくなって、靱性、耐SSC性および耐HE性を低下させる。したがって、添加する場合のMn含有量は0.5~3%とするのがよい。好ましい範囲は0.5~2%、より好ましい範囲は0.5~1%である。

【0033】Mo: 0~5%

Moは添加しなくてもよいが、添加すれば硫化水素を含む環境中での耐食性を高める効果がある。この効果は0.5%以上で顕著になる。しかし、Moは前記のCrと同様にフェライト相の生成を助長する元素で、5%を超えて含有させるとフェライト相の析出を促進し、靱性を低下させることがあり、これを防ぐには前記の高価なNi等の他の元素を増やす必要が生じ、コスト上昇を招く。したがって、添加する場合のMo含有量は0.5~5%とするのがよい。好ましい範囲は0.5~3%である。

【0034】Ti: 0~0.2%

Tiは添加しなくてもよいが、添加すれば鋼中の不純物であるNをTiNとして固定する効果がある。この効果は0.01%以上で顕著になる。また、Nの固定に必要な量を超えるTiは、Cと結合して炭化物を形成し、突き合わせ周溶接部のHAZ硬化を抑制する効果がある。しかし、0.2%を超えて含有させると炭窒化物を過剰に生成し、靱性、耐SSC性および耐HE性を低下させる。したがって、添加する場合のTi含有量は0.01~0.2%とするのがよい。好ましい範囲は0.01~0.1%、より好ましい範囲は0.01~0.02%である。

【0035】Al: 0~0.1%

Alは添加しなくてもよいが、添加すれば鋼の脱酸に有効である。この効果は0.01%以上で顕著になる。しかし、0.1%を超えて含有させると粗大な Al_2O_3 系介在物が多くなって靱性、耐SSC性および耐HE性が低下する。したがって、添加する場合のAl含有量は0.01~0.1%とするのがよい。好ましい範囲は0.01~0.05%、より好ましい範囲は0.01~0.03%である。なお、本発明にいうAlとは、所謂「sol. Al (酸可溶Al)」のことである。

【0036】Nb: 0~0.1%

Nbは添加しなくてもよいが、添加すれば微細な炭化物を形成し、粒径の微細化に有効である。この効果は0.005%以上で顕著になる。しかし、0.1%を超えて含有させると炭窒化物を形成し、靱性、耐SSC性および耐HE性が低下する。したがって、添加する場合のNb含有量は0.005~0.1%とするのがよい。好ましい範囲は0.005~0.05%、より好ましい範囲は0.005~0.03%である。

【0037】Cu: 0~3%

Cuは添加しなくてもよいが、添加すれば耐食性を高める効果がある。この効果は0.5%以上で顕著になる。しかし、3%を超えて含有させると耐食性の向上効果は飽和し、マルテンサイト相の強度上昇を招き、靱性、耐SSC性および耐HE性を低下させる。したがって、添加する場合のCu含有量は0.5~3%とするのがよい。好ましい範囲は0.5~2%、より好ましい範囲は0.5~1%である。

【0038】W: 0~6%

Wは添加しなくてもよいが、添加すれば前記のMoと同様に、硫化水素を含む湿潤環境中での耐食性を高める効果がある。この効果は0.5%以上で顕著になる。しかし、6%を超えて含有させるとフェライト相の析出を促進し、靱性を低下させることがあり、これを防ぐには前記の高価なNi等の他の元素を増やす必要が生じ、コスト上昇を招く。したがって、添加する場合のW含有量は0.5~6%とするのがよい。好ましい範囲は0.5~4%、より好ましい範囲は0.5~3%である。

【0039】《溶接金属の金属組織》溶接金属の金属組織は、その組織中に占めるオーステナイト相の体積割合を γ (体積%)、フェライト相の体積割合を α (体積%)、溶接金属中のC含有量をC (質量%)とした場合、式「 $250 \leq 1.6\gamma + 1.3\alpha + (15.8C + 2.8)(100 - \gamma - \alpha) \leq 320$ 」を満たす必要がある。

【0040】これは、式「 $1.6\gamma + 1.3\alpha + (15.8C + 2.8)(100 - \gamma - \alpha)$ 」で求められる値が250未満の金属組織では、溶接金属の方が母材の硬さよりも低く、アンダーマッチングとなって硬さの低い溶接金属部に応力が集中し、所望の耐SSC性および耐HE性が確保できない。逆に、上記の値が320を超える金属組織では、溶接金属の硬さが高すぎるために、所望の靱性、耐SSC性および耐HE性が確保できないためである。

【0041】なお、フェライト相の体積割合 α は、15体積%以下であることが望ましく、より好ましくは5~15体積%であることが望ましい。これは、フェライト相の体積割合 α が15体積%を超えると、耐食性は確保できるが、靱性が確保できない場合があり、逆に5体積%未満であると、溶接高温割れが生じやすいためである。

【0042】これに対し、オーステナイト相の体積割合 γ は、式「 $250 \leq 1.6\gamma + 1.3\alpha + (15.8C + 2.8)(100 - \gamma - \alpha) \leq 320$ 」を満たせばよく、その上下限値は特に制限されない。

【0043】ここで、オーステナイト相の体積割合 γ (体積%)は、次の方法によって得られる値である。線源がCo-K α のX線回折法により、鋼板の断面でマルテンサイト相の{211}回折線とオーステナイト相の{220}回折線の強度比を測定し、3断面の測定値を平均してオーステナイト相の体積割合 γ を求める。

【0044】ただし、マルテンサイト相とオーステナイト相では、回折線の強度が異なり、装置毎の特性による誤差がある。このため、所定の相比に混合された、理學電機工業(株)製の市販のマルテンサイト系ステンレス鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼の標準試料を用いて強度補正を行う。

【0045】一方、フェライト相は、マルテンサイト相と同じbcc構造であるため、X線回折法では分離できない。このため、フェライト相の体積割合 α (体積%)

は、次の点算法により得られる値とする。

【0046】マイクロ組織を100倍の光学顕微鏡で観察し、730×950mm角視野の顕微鏡写真を5視野撮影してこれらの顕微鏡写真を4倍に拡大するとともに、線幅0.5mm、ピッチ5mmの升目格子を描く。そして、升目格子の格子点がフェライト相中にあれば1点、マルテンサイト相またはオーステナイト相中にあれば0点、境界にあれば0.5点として5視野の全格子点について調べ、その合計点数を全格子数で除してフェライト相の体積割合 α (体積%)を求める。

【0047】なお、オーステナイト相は、マルテンサイト相中に微細析出しているため、マイクロ組織を観察しても区別が不可能であり、上記のX線回折法を用いる必要がある。

【0048】《製造方法》熱延鋼板または厚鋼板を目標の鋼管外周長とほぼ同じ幅に切断して円筒状に成形し、その突き合わせ部分をSAW溶接して溶接鋼管とする。成形には段階的にCプレス、UプレスおよびOプレスにより成形するUOE法を用いてもよいし、スパイラル法やロールベンド法を用いてもよい。

【0049】溶接条件や使用するフラックスや溶接ワイヤは、本発明条件の溶接金属が得られれば特に制限は受けない。また、溶接後の後熱処理は不要であるが、硬度の微調整のために焼戻し処理等を施してもよい。

【0050】用いる母材についても、良好な機械的性質や耐食性を有する鋼であれば特に制限はされない。ただし、母材の強度については、近年は降伏応力が551MPa以上級のラインパイプの需要が多いことから、551MPa以上の降伏応力を有するものであることが望ましい。

【0051】母材の化学組成および金属組織についても特に指定はされない。例えば、金属組織についてはマルテンサイト単相であってもよいし、数10%のオーステナイト相やフェライト相を含んでいてもよい。ただし、化学組成については、耐炭酸ガス腐食性を確保する観点から、12~20%のCrを含むものであることが望ましい。

【0052】母材の製造方法についても特に制限はない。通常に分塊圧延および熱間圧延により製造した熱延鋼板または厚鋼板を用いればよい。熱延方法については、通常加熱温度、例えば1100~1250℃の範囲に加熱した後、通常の方法で圧延して仕上げればよい。また、強度の微調整のため圧延後に焼戻しを実施してもよい。

【0053】

【実施例】表1に示す化学組成を有する素材鋼を準備した。この素材鋼を、1250℃のに加熱後、厚板圧延により板厚25mmの厚鋼板とした。その後焼入れ焼戻しの熱処理を施し、降伏応力654MPaに調整した。

【0054】

【表1】

表 1

| 母材の化学組成 (質量%) | | | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|-------|--------|------|------|------|-------|------|-------|-------|--|
| C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | Al | V | N | O | |
| 0.008 | 0.25 | 1.09 | 0.018 | 0.0021 | 2.45 | 12.9 | 0.21 | 0.032 | 0.03 | 0.004 | 0.003 | |

注) 残部は実質的にFeである。

【0055】上記の厚鋼板(母材)を用い、UOE製管法を模擬して単電極のSAW法によって溶接を行い、表2と表3に示す化学組成を有する29種類の溶接金属を得た。そして、各溶接金属の金属組織に占めるオーステナイト相の体積割合 γ とフェライト相の体積割合 α を前述した方法により測定して式「 $1.6\gamma + 1.3\alpha + (15 \pm 8C$

$+2.8)(100 - \gamma - \alpha)$ 」値を求める一方、その性能(韌性、耐炭酸ガス腐食性、耐SSC性および耐HE性)を調査した。

【0056】

【表2】

表 2

| 代 符 | 溶接金属の化学組成 (質量%) | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-----------------|-------|-------|-------|--------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|
| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | Ti | Al | Nb | V | Cu | W | N | O |
| A | 0.045 | — | 0.23 | 0.025 | 0.0048 | 4.81 | 14.5 | 0.51 | — | 0.014 | — | 0.06 | — | — | 0.014 | 0.020 |
| B | 0.030 | 0.34 | 1.14 | 0.016 | 0.0021 | 6.51 | 15.5 | 1.22 | 0.030 | — | 0.01 | 0.05 | — | — | 0.016 | 0.024 |
| C | 0.021 | 0.12 | — | 0.023 | 0.0019 | 5.78 | 15.3 | 0.21 | 0.069 | 0.051 | — | 0.02 | 0.49 | 0.22 | 0.015 | 0.053 |
| D | 0.059 | 0.34 | 1.78 | 0.020 | 0.0048 | 7.47 | 13.1 | 1.70 | — | 0.031 | — | 0.06 | 0.20 | — | 0.044 | 0.037 |
| E | 0.034 | 0.45 | 1.03 | 0.019 | 0.0023 | 5.01 | 16.1 | — | 0.031 | 0.018 | — | 0.03 | — | — | 0.011 | 0.042 |
| F | 0.042 | 0.32 | 0.48 | 0.008 | 0.0018 | 7.87 | 12.8 | 1.03 | 0.015 | 0.033 | — | — | — | — | 0.012 | 0.031 |
| G | 0.051 | 0.19 | 0.51 | 0.024 | 0.0011 | 5.99 | 13.2 | 2.04 | 0.018 | 0.032 | 0.03 | 0.04 | — | — | 0.034 | 0.029 |
| H | 0.022 | 0.51 | 2.51 | 0.026 | 0.0021 | 5.03 | 14.1 | 0.28 | 0.029 | 0.012 | — | — | — | — | 0.010 | 0.028 |
| I | 0.051 | 0.35 | 0.56 | 0.019 | 0.0025 | 3.08 | 13.8 | — | 0.012 | 0.006 | 0.05 | 0.03 | — | 2.38 | 0.018 | 0.042 |
| J | 0.034 | 0.32 | 0.49 | 0.009 | 0.0031 | 4.97 | 12.0 | 0.51 | 0.034 | 0.035 | — | 0.01 | — | — | 0.013 | 0.033 |
| K | 0.023 | 0.49 | 1.98 | 0.021 | 0.0041 | 7.79 | 16.2 | 2.89 | 0.021 | 0.015 | — | 0.05 | 1.78 | — | 0.015 | 0.024 |
| L | 0.053 | 0.15 | 1.08 | 0.011 | 0.0023 | 7.11 | 15.1 | 2.97 | 0.011 | 0.031 | 0.04 | 0.02 | — | — | 0.015 | 0.021 |
| M | *0.122 | 0.41 | 0.21 | 0.025 | 0.0028 | 5.18 | 14.1 | — | 0.028 | 0.034 | — | 0.05 | — | — | 0.014 | 0.020 |
| N | 0.040 | *1.14 | 1.01 | 0.018 | 0.0023 | 5.98 | 16.2 | 0.54 | — | 0.018 | — | 0.02 | — | — | 0.016 | 0.024 |
| O | 0.049 | 0.37 | *3.51 | 0.019 | 0.0018 | 6.81 | 16.4 | 1.24 | 0.005 | 0.009 | — | 0.05 | 0.49 | 1.04 | 0.015 | 0.023 |

注1) 残部は実質的にFeである。

注2) * 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【0057】

【表3】

表 3

| 代 符 | 溶接金属の化学組成 (質量%) | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-----------------|------|------|--------|---------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | Ti | Al | Nb | V | Cu | W | N | O |
| P | 0.083 | — | 0.48 | *0.061 | 0.0059 | 7.98 | 15.8 | 2.01 | 0.031 | — | — | — | 0.20 | — | 0.044 | 0.037 |
| Q | 0.022 | 0.05 | — | 0.022 | *0.0114 | 6.02 | 18.2 | 0.36 | — | 0.046 | 0.05 | 0.03 | — | — | 0.018 | 0.042 |
| R | 0.020 | 0.49 | 0.26 | 0.006 | 0.0021 | *1.51 | 15.3 | 0.24 | 0.017 | 0.009 | — | 0.05 | — | — | 0.015 | 0.024 |
| S | 0.021 | 0.53 | 1.01 | 0.023 | 0.0043 | 5.02 | *11.2 | 0.08 | — | 0.007 | — | 0.04 | — | — | 0.017 | 0.034 |
| T | 0.018 | 0.34 | 1.54 | 0.024 | 0.0004 | 7.85 | *22.1 | 1.79 | 0.076 | 0.031 | 0.02 | — | 0.28 | — | 0.076 | 0.031 |
| U | 0.045 | — | 1.06 | 0.009 | 0.0035 | 6.87 | 13.1 | *6.04 | 0.042 | 0.019 | 0.01 | 0.02 | — | — | 0.051 | 0.051 |
| V | 0.031 | 0.56 | — | 0.017 | 0.0061 | 8.03 | 14.3 | 1.23 | *0.251 | 0.036 | 0.03 | 0.04 | 1.98 | — | 0.032 | 0.054 |
| W | 0.078 | 0.31 | 0.54 | 0.023 | 0.0035 | 6.21 | 15.8 | 2.67 | 0.036 | *0.164 | — | 0.06 | — | 3.89 | 0.019 | 0.021 |
| X | 0.021 | 0.36 | 2.61 | 0.024 | 0.0024 | 7.13 | 16.1 | 1.89 | 0.016 | — | *0.12 | 0.02 | — | — | 0.024 | 0.054 |
| Y | 0.023 | 0.37 | — | 0.028 | 0.0021 | 6.64 | 16.3 | 0.34 | — | 0.049 | 0.06 | *0.11 | — | 0.51 | 0.049 | 0.051 |
| Z | 0.045 | 0.08 | 0.97 | 0.026 | 0.0035 | 5.87 | 18.0 | — | 0.009 | 0.016 | — | 0.06 | *3.54 | — | 0.034 | 0.023 |
| 1 | 0.046 | 0.48 | 1.91 | 0.024 | 0.0040 | 4.89 | 14.6 | 0.21 | 0.003 | 0.014 | 0.01 | 0.04 | 0.67 | *6.41 | 0.049 | 0.030 |
| 2 | 0.021 | 0.21 | 0.76 | 0.009 | 0.0034 | 4.99 | 15.9 | — | 0.015 | 0.005 | — | 0.01 | — | — | *0.131 | 0.031 |
| 3 | 0.046 | 0.34 | 0.64 | 0.023 | 0.0008 | 5.26 | 16.1 | 4.06 | 0.019 | 0.034 | — | 0.02 | — | — | 0.034 | *0.063 |

注1) 残部は実質的にFeである。

注2) * 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【0058】靱性は、溶接金属部が長さ方向の中心に位置するように、厚さ10mm、幅10mm、長さ55mmのシャルピー衝撃試験片を採取し、-30℃で衝撃試験を実施し、吸収エネルギーが50J/cm²以上のものを良好な靱性を有しているとした。

【0059】耐食性は、次の3種類の試験により評価した。

【0060】炭酸ガス腐食試験は、厚さ2mm、幅20mm、長さ30mmの試験片を溶接金属部を中心として採取し、この試験片を、30atmの炭酸ガスを飽和させたNaCl濃度2.5質量%の温度が室温の水溶液からなるオートクレーブ中に浸漬封入した後、120℃に昇温して720時間浸漬保持する試験を行い、腐食速度と選択腐食の有無を調べた。

【0061】耐炭酸ガス腐食性の評価は、腐食速度が0.1mm/年以下で、かつ溶接金属に選択腐食が認められなかったものを良好「○」、腐食速度が0.1mm/年を超えるか、または溶接金属に選択腐食が認められたものを不芳「×」とした。

【0062】SSC試験は、溶接金属部が長さ方向の中心に位置するように、厚さ2mm、幅10mm、長さ75mmの試験片を採取し、この試験片に母材の降伏応力の100%の応力が作用する曲げ歪みを付与して下記の条件で応力腐食割れ試験を行い、割れの発生の有無を調べた。

【0063】0.1atmH₂S-CO₂バランスガスを連続通気して飽和させ、酢酸-酢酸ナトリウムを所定量添加してpHを4.5に調整した常温のNaCl濃度が5質量%の水溶液中に336時間浸漬した。

【0064】耐SSC性の評価は、溶接金属に割れの発生が認められなかったものを良好「○」、認められたものを不芳「×」とした。

【0065】HE試験は、上記のSSC試験に供したのと同じ寸法の試験片を溶接金属部を中心にして採取し、この試験片に母材の降伏応力の100%の応力が作用する曲げ歪みを付与して下記の条件で応力腐食割れ試験を行い、割れの発生の有無を調べた。

【0066】NaCl濃度が3.5質量%で、温度が25℃の水溶液中に、-1.5Vの電位を負荷して720時間浸漬した。その際、参照電極には、KCl水溶液を飽和させたAg/AgCl電極を用いた。

【0067】耐HE性の評価は、割れの発生が認められなかったものを良好「○」、認められたものを不芳「×」とした。

【0068】以上の調査結果を、表4に示した。なお、表4には示していないが、母材の靱性、耐炭酸ガス腐食性、耐SSC性および耐HE性は、いずれも良好であった。

【0069】

【表4】

表 4

| 区 分 | 試 番 | 溶接 金属 代符 | C 含有量 (mass%) | r | | 式 値 | 韌 性 vF ₁₀₀ (J/cm ²) | 耐炭酸 ガス 腐食性 | 耐 SSC 性 | 耐 HE 性 |
|------------------|--------|----------------|---------------------|----|-----|------|--|------------------|---------------|--------------|
| | | | | γ | α | | | | | |
| 本 発 明 例 | 1 | A | 0.045 | 16 | 10 | 298 | 101 | ○ | ○ | ○ |
| | 2 | B | 0.030 | 31 | 11 | 254 | 98 | ○ | ○ | ○ |
| | 3 | C | 0.021 | 26 | 6 | 262 | 102 | ○ | ○ | ○ |
| | 4 | D | 0.059 | 34 | 0 | 301 | 96 | ○ | ○ | ○ |
| | 5 | E | 0.034 | 19 | 12 | 276 | 105 | ○ | ○ | ○ |
| | 6 | F | 0.042 | 23 | 0 | 304 | 104 | ○ | ○ | ○ |
| | 7 | G | 0.051 | 31 | 5 | 287 | 98 | ○ | ○ | ○ |
| | 8 | H | 0.022 | 12 | 9 | 280 | 103 | ○ | ○ | ○ |
| 比 較 例 | 9 | I | 0.051 | 0 | 6 | *347 | 47 | ○ | × | × |
| | 10 | J | 0.034 | 0 | 0 | *334 | 37 | ○ | × | × |
| | 11 | K | 0.023 | 59 | 8 | *209 | 108 | ○ | × | × |
| | 12 | L | 0.063 | 53 | 28 | *190 | 104 | ○ | × | × |
| | 13 | M | *0.122 | 14 | 5 | *412 | 13 | ○ | × | × |
| | 14 | N | 0.040 | 29 | 15 | 258 | 30 | ○ | × | × |
| | 15 | O | 0.049 | 21 | 14 | 284 | 10 | ○ | × | × |
| | 16 | P | 0.083 | 51 | 3 | 275 | 10 | ○ | × | × |
| | 17 | Q | 0.022 | 16 | 8 | 275 | 11 | ○ | × | × |
| | 18 | R | 0.020 | 0 | 21 | 274 | 16 | ○ | ○ | ○ |
| | 19 | S | 0.021 | 0 | 0 | 313 | 109 | × | ○ | ○ |
| 20 | T | 0.018 | 6 | 24 | 257 | 14 | ○ | ○ | ○ | |
| 21 | U | 0.045 | 12 | 29 | 264 | 16 | ○ | ○ | ○ | |
| 22 | V | 0.031 | 9 | 0 | 314 | 14 | ○ | × | × | |
| 23 | W | 0.078 | 39 | 3 | 300 | 57 | ○ | × | × | |
| 24 | X | 0.021 | 17 | 7 | 274 | 13 | ○ | × | × | |
| 25 | Y | 0.023 | 13 | 6 | 285 | 17 | ○ | × | × | |
| 26 | Z | 0.045 | 18 | 12 | 290 | 16 | ○ | × | × | |
| 27 | 1 | 0.049 | 21 | 20 | 268 | 12 | ○ | ○ | ○ | |
| 28 | 2 | 0.021 | 8 | 2 | 297 | 14 | ○ | ○ | ○ | |
| 29 | 3 | 0.046 | 29 | 18 | 257 | 16 | ○ | ○ | ○ | |

注1) 式値は式「 $1.6\gamma + 1.3\alpha + (15.8 \times C + 2.8) \times (100 - \gamma - \alpha)$ 」

による計算値である。

注2) * 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【0070】表4に示す結果から明かなように、本発明で規定する条件を満たす試番1～8の溶接金属は、いずれの性能も良好であった。

【0071】これに対し、本発明で規定する条件を外れる試番9～29の溶接金属は、韌性または／および耐食性が不芳であった。具体的に説明すると次のとおりである。

【0072】試番9、10は、化学組成は本発明で規定する範囲内であるが、その金属組織が式「 $250 \leq 1.6\gamma + 1.3\alpha + (15.8C + 2.8)(100 - \gamma - \alpha) \leq 320$ 」(以降、単に組織表示式という)の上限値を超える組織で、硬さが硬すぎるために、韌性、耐SSC性および耐HE性が不芳であった。

【0073】試番11、12は、化学組成は本発明で規定する範囲内であるが、その金属組織が上記の組織表示式の下限値未満の組織で、硬さが低すぎるために応力が溶接金属に集中し、耐SSC性と耐HE性が不芳であった。試番13は、C含有量が多すぎ、その金属組織が組織表示式の上限値を超える組織で、硬さが高すぎるために、韌性、耐SSC性および耐HE性が不芳であった。

【0074】試番14～17は、その金属組織は組織表

示式を満たす組織ではあるが、それぞれSi、Mn、P、Sの含有量が多すぎるために、韌性、耐SSC性および耐HE性が不芳であった。試番18は、その金属組織は組織表示式を満たす組織ではあるが、Ni含有量が低すぎるために、韌性が不芳であった。

【0075】試番19は、その金属組織は組織表示式を満たす組織ではあるが、Cr含有量が低すぎるために、耐炭酸ガス腐食性が不芳であった。試番20、21は、その金属組織は組織表示式を満たす組織ではあるが、それぞれCr、Moの含有量が多すぎるためにフェライト相が過剰に析出し、韌性が不芳であった。

【0076】試番22～26は、その金属組織は組織表示式を満たす組織ではあるが、それぞれTi、Al、Nb、V、Cuが多すぎるために、韌性や耐SSC性および耐HE性が不芳であった。試番27～29は、その金属組織は組織表示式を満たす組織ではあるが、それぞれW、N、Oの含有量が多すぎるために、韌性が不芳であった。

【0077】

【発明の効果】本発明のマルテンサイト系ステンレス溶接鋼管は、厚肉大径であるにもかかわらず、溶接部の韌

性と耐食性、すなわち耐炭酸ガス腐食性、耐SSC性および耐HE性に優れている。また、その製造方法はSA

W法により溶接製管するだけですので、その工業的利用価値は絶大である。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | (参考) |
|--------------------------|-------|---|---------|
| C 2 1 D 9/08 | | C 2 1 D 9/08 | F |
| 9/50 | 1 0 1 | 9/50 | 1 0 1 A |
| C 2 2 C 38/00 | 3 0 2 | C 2 2 C 38/00 | 3 0 2 Z |
| 38/58 | | 38/58 | |
| // B 2 3 K 101:06 | | B 2 3 K 101:06 | |
| | | | |
| (72)発明者 小川 和博 | | (72)発明者 近藤 邦夫 | |
| 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 | | 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 | |
| 友金属工業株式会社内 | | 友金属工業株式会社内 | |
| (72)発明者 櫛田 隆弘 | | Fターム(参考) 4E001 AA03 BB05 CA03 DA01 DG05 | |
| 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 | | 4K042 AA06 AA24 BA06 CA05 CA07 | |
| 友金属工業株式会社内 | | CA08 CA09 CA10 CA11 CA12 | |
| | | CA13 CA16 DA02 | |